



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76829

Shinichi KONDO, et al.

Appln. No.: 10/635,470

Group Art Unit: 1713

Confirmation No.: 8514

Examiner: Unknown

Filed: August 07, 2003

For: PROCESS FOR PRODUCING MODIFIED POLYOLEFIN RESIN

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2003-085104, the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

J. Frank Osha

J. Frank Osha
Registration No. 24,625

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE
23373
CUSTOMER NUMBER

Enclosure: Japanese Patent Application No. 2003-085104

Date: November 21, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

S, Kondo et al.
10/635, 470
Q76829
10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

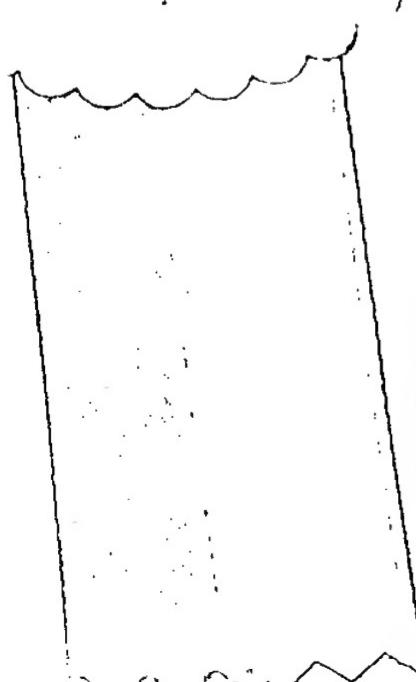
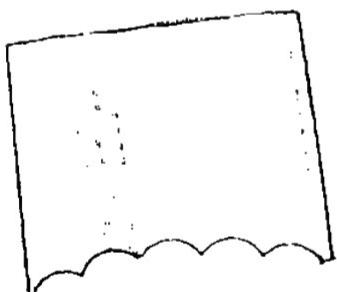
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月26日

出願番号 Application Number: 特願2003-085104

[ST. 10/C]: [JP2003-085104]

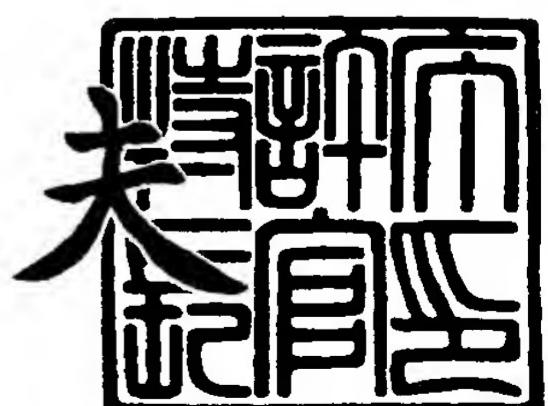
出願人 Applicant(s): 住友化学工業株式会社



2003年 8月 6日

今井康

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office



出証番号 出証特2003-3062975

【書類名】 特許願
【整理番号】 P155528
【提出日】 平成15年 3月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F255/02
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
【氏名】 近藤 慎一
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
【氏名】 真田 隆
【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 010238**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0212949**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性ポリオレフィン樹脂の製造方法及び変性ポリオレフィン樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)100重量部に対して、(B)0.1~20重量部及び(C)0.01~20重量部及び(D)0~20重量部を配合して溶融混練する変性ポリオレフィン樹脂の製造方法。

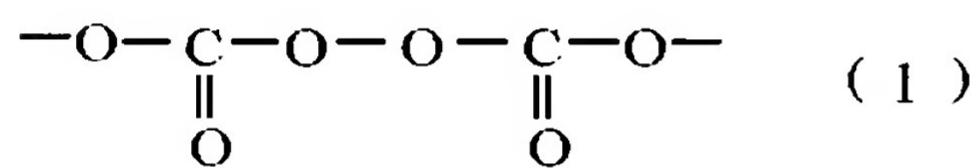
(A)：ポリオレフィン樹脂

(B)：エポキシ基と不飽和結合をもつ化合物

(C)：半減期1分となる分解温度が50~115°Cである有機過酸化物

(D)：半減期1分となる分解温度が150~200°Cである有機過酸化物

【請求項2】 (C)が下記構造式(1)で表される構造を分子骨格中に有する請求項1記載の製造方法。



【請求項3】 スチレンを配合して溶融混練する請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 押出機を用いて溶融混練する請求項1~3のいずれか一項記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか一項記載の製造方法で製造された変性ポリオレフィン樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性ポリオレフィン樹脂の製造方法及び変性ポリオレフィン樹脂に関するものである。更に詳しくは、本発明は、分子量の低下が少なく、グラフト量が多く、かつ生産性の優れた変性ポリオレフィン樹脂の製造方法及び変性ポリオレフィン樹脂に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ポリオレフィン樹脂は、比較的安価で、かつ良好な成形性、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性、外観等を有するため、各種成形品に加工され多方面の分野で使用されている。さらにその特長を活かすために、異種ポリマーとブレンドしたりアロイ化したり、各種の無機材料と組み合わせて複合材料としたり、あるいは金属に積層して、より優れた特長を有する材料を形成する試みが行われている。

【0003】

しかし、極性基のないポリオレフィン樹脂は、接着性、塗装性、印刷性等に問題があり、無機材料や金属との接着性が良好ではなかった。また、極性基を有する異種ポリマー、特にポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレンオキサオド樹脂等のいわゆるエンジニアリングプラスチックとは相容性が低いために、両者を配合したポリマーアロイは耐衝撃性や機械的強度などが低くなり、成形品表面剥離が生じるという問題があった。

【0004】

この問題を解決するためにポリオレフィン樹脂を改質する方法が提案され、電子線、放射線やオゾン等でのポリオレフィンを処理する方法、あるいは、有機過酸化物等ラジカル発生剤存在下、不飽和カルボン酸及びその誘導体等をグラフト変性させる方法が行われている。

【0005】

この中で一般的に用いられるのは、混練押出機を使用して溶融状態でポリオレフィン樹脂をエポキシ基含有誘導体でグラフト変性させる方法である。この方法では、グラフト化に際して有機過酸化物等を開始剤として用いるか、あるいは紫外線や放射線の照射が必要であり、ポリオレフィン樹脂の一部が酸化反応を引き起こしたり分解したりする。このため、グラフト量を向上させるために有機過酸化物等の開始剤の添加量を増やしていくとM.Iの著しい上昇が発生するので、開始剤の添加量にはおのずと限界があり、その結果グラフト量向上にも限度があるという問題が生じた。

【0006】

この問題を解決するためにスチレンを添加する方法（非特許文献1）、ジビニルベンゼンを添加する方法（特許文献1）が開示されているが十分とはいえないかった。

【0007】

【特許文献1】

特開平7-173229号公報

【非特許文献1】

井出文雄著、実用ポリマーアロイ設計、P.51工業調査会（1996）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

かかる状況の下、本発明は、分子量の低下が少なく、グラフト量が多く、かつ生産性の優れた変性ポリオレフィン樹脂の製造方法及び変性ポリオレフィン樹脂を提供する点にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の有機過酸化物を使用することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記の（A）100重量部に対して、（B）0.1～20重量部及び（C）0.01～20重量部及び（D）0～20重量部を配合して溶融混練する変性ポリオレフィン樹脂の製造方法及び変性ポリオレフィン樹脂に係るものである。

（A）：ポリオレフィン樹脂

（B）：不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体

（C）：半減期1分となる分解温度が50～115℃である有機過酸化物

（D）：半減期1分となる分解温度が150～200℃である有機過酸化物

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の成分（A）はポリオレフィン樹脂である。ポリオレフィン樹脂としては、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体である。

【0011】

エチレン系重合体としては、エチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体およびエチレン- α -オレフィン共重合体等が挙げられる。

【0012】

エチレン- α -オレフィン共重合体で用いられる α -オレフィンとしては、炭素数が4～20の α -オレフィンが挙げられ、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。

【0013】

エチレン- α -オレフィン共重合体としては、例えば、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体等が挙げられる。

【0014】

プロピレン系重合体としては、プロピレン単独重合体又はエチレン-プロピレンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレンとエチレンおよび/または α -オレフィンの共重合体成分とからなるプロピレン系共重合体（以後エチレン-プロピレンブロック共重合体および/またはプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体と呼ぶ。）等が挙げられる。また、これらの重合体をブレンドしてもかまわない。

【0015】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体で用いられる α -オレフィンとしては、炭素数が4～20の α -オレフィンが挙げられ、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。

【0016】

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体としては、例えば、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、プロピレン-1-ブテンブロック共重合体等が挙げられる。

【0017】

本発明の成分（B）は、エポキシ基と不飽和結合をもつ化合物である。エポキ

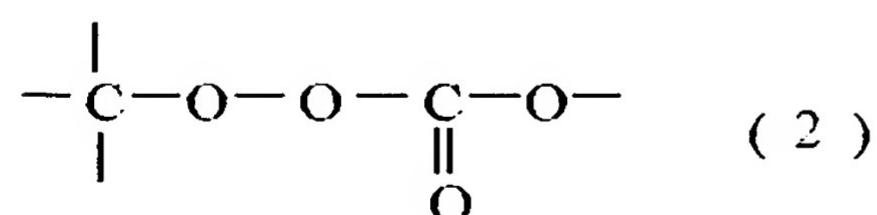
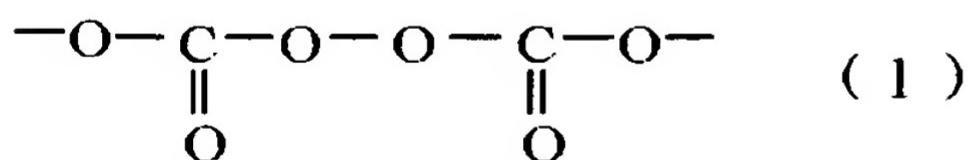
シ基と不飽和結合をもつ化合物としてはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等があげられ、好ましくはグリシジルメタクリレートである。

【0018】

エポキシ基と不飽和結合をもつ化合物の添加量は、ポリオレフィン樹脂（A）100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。添加量が過少であるとポリオレフィン樹脂へのグラフト量が低下する。また、添加量が過多になると樹脂中の未反応のエポキシ基と不飽和結合をもつ化合物（B）が多くなり、例えば接着用途で使う場合に十分な接着強度は得られない。

【0019】

本発明の成分（C）は、半減期が1分となる分解温度が50～115℃である有機過酸化物であり、好ましくは該分解温度が70～110℃である有機過酸化物である。分解温度が低すぎるとグラフト量が向上せず、分解温度が高すぎると成分（D）と安定生産ができなくなる。また、これらの有機過酸化物は分解してラジカルを発生した後、ポリオレフィン樹脂からプロトンを引き抜く作用があることが好ましい。半減期が1分となる分解温度が50～115℃である有機過酸化物としては、ジアシルパーオキサイド化合物、パーカボネート化合物（分子骨格中に下記構造式（1）で表される構造を有する化合物I）やアルキルパーエステル化合物（下記構造式（2）で表される構造を有する化合物II）等があげられる。



【0020】

構造式（1）で表される構造を有する化合物Iとしては、ジセチル パーオキシジカルボネート、ジ-3-メトキシ ブチル パーオキシジカルボネート、ジ-2-エチルヘキシル パーオキシジカルボネート、ビス（4-t-ブチル シ

クロヘキシル) パーオキシジカルボネート、ジイソプロピル パーオキシジカルボネート、t-ブチル パーオキシイソプロピルカーボネート、ジミリスチルパーオキシカルボネート等があげられる。構造式(2)で表される構造を有する化合物IIとしては、1, 1, 3, 3-テトラメチル ブチル ネオデカノエート, α -クミル パーオキシ ネオデカノエート, t-ブチル パーオキシ ネオデカノエート等があげられる。これらの有機過酸化物(C)のうち、好ましいのは、パーカボネート化合物(分子骨格中に構造式(1)で表される構造を有する化合物I)である。というのも、パーカボネート化合物は分解してラジカルを発生した後、ポリオレフィン樹脂からプロトンを引き抜く作用を有するからである。半減期が1分となる分解温度が50～115℃である有機過酸化物の添加量は、ポリオレフィン樹脂(A)100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部である。添加量が過少であるとポリオレフィン樹脂へのグラフト量が低下する。また、添加量が過多になると樹脂の分解が促進される。

【0021】

本発明の成分(D)は、半減期が1分となる分解温度が150～200℃である有機過酸化物であり、好ましくは該分解温度が160～195℃である有機過酸化物である。分解温度が低すぎるとグラフト量が向上しない。また、分解温度が高すぎるとグラフト量が向上しない。半減期が1分となる分解温度が150～200℃である有機過酸化物としては、1, 1ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン, t-ヘキシリパーオキシイソプロピルモノカーボネート, t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート, t-ブチルパーオキシラウレート, 2, 5ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン, t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブテン, t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ベルオキシ)バレラート、ジ-t-ブチルベルオキシイソフタレート、ジクミルパーオキサイド、 α - α '-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル

-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシマー3等があげられる。半減期が1分となる分解温度が150～200°Cである有機過酸化物の添加量は、ポリオレフィン樹脂(A)100重量部に対して0～20重量部、好ましくは0～1.0重量部である。添加量が過多になると樹脂の分解が促進される。

【0022】

本発明における樹脂組成物には、その目的、効果を大きく阻害しない範囲で、スチレンやジビニルベンゼン等の電子供与性化合物を配合することが可能である。また、一般にポリオレフィン樹脂に添加される公知の物質、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、中和剤等をさらに配合することも可能である。

【0023】

本発明での製造法としては、樹脂同士あるいは樹脂と固体もしくは液体の添加物を混合するための公知の各種方法が採用可能である。好ましい例としては、各成分の全部もしくはいくつかを組み合わせて別々にヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ブレンダー等により混合して均一な混合物とした後、該混合物を溶融混練する等の方法を挙げることができる。溶融混練の手段としては、バンバリーミキサー、プラストミル、ブラベンダープラストグラフ、一軸又は二軸の押出機等の従来公知の溶融混練手段が広く採用可能である。特に好ましいのは、一軸又は二軸押出機を用い、予め十分に予備混合したポリオレフィン樹脂、エポキシ基と不飽和結合をもつ化合物、有機過酸化物を押出機の供給口より供給して溶融混練を行う方法である。というのも、本方法では連続生産が可能であり、生産性が向上するからである。混練機の混練を行う部分の温度は(例えば、押出機ならシリンドー温度)、50～300°C、好ましくは100～250°Cである。温度が低すぎるとグラフト量が向上しない場合があり、また、温度が高すぎると樹脂の分解が起こる場合がある。混練機の混練を行う部分の温度は、混練を前半と後半の二段階に分け、前半より後半の温度を高めた設定にすることができる。混練時間は、0.1～30分間、特に好ましくは0.5～5分間である。混練時間が

短すぎると十分なグラフト量は得られない場合があり、また、混練時間が長すぎると樹脂の分解が起こる場合がある。

【0024】

【実施例】

以下実施例により、本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明を逸脱しない限りこれら実施例に限定されるものではない。

【評価用サンプルの調製法】

実施例及び比較例における評価用サンプルの製造には、東洋精機製二軸押出機2D25-S ($L/D = 25$, シリンダー径=20mm) を用いた。シリンダー温度は前半と後半の二段階に分け前半を180°C、後半を260°Cに設定し、スクリュー回転数は70 rpmで行った。

【0025】

実施例及び比較例における評価方法について以下に示す

(1) 生産安定性

評価用サンプル製造時に下記のように生産安定性を評価した。

○：ストランドが安定して引ける

×：ストランドが切れやすく安定して引けない

(2) MI

JIS K7210に準拠し、温度230°C、荷重21.2Nで測定した。

(3) グラフト量

サンプル1.0gをキシレン10mlに溶解した。サンプルの溶液をメタノール300mlに攪拌しながら滴下してサンプルを再沈殿させて回収した。回収したサンプルを真空乾燥した後(80°C、8時間)、熱プレスにより厚さ100μmのフィルムを作成した。この作成したフィルムの赤外吸収スペクトルを測定し、1730cm⁻¹付近の吸収よりグラフト量を定量した。

【0026】

実施例1

MI=0.5のプロピレン単独重合体(A-1)100重量部に、グリシジルメタクリレート(B)3.0重量部、ジセチルパーオキシジカルボネート(C)

0.50重量部、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン(D)0.15重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、酸化防止剤テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.3重量部、スチレン(E)3.0重量部を添加して十分に予備混合後、二軸押出機の供給口より供給して混練を行い、サンプルを得た。条件及び評価結果を表1に示した。

【0027】

実施例2

MI=0.4のエチレン-プロピレンブロック共重合体(A-2)100重量部に、グリシジルメタクリレート(B)3.0重量部、ジセチルパーオキシジカルボネート(C)0.50重量部、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン(D)0.15重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、酸化防止剤テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.3重量部、スチレン(E)3.0重量部を添加して十分に予備混合後、二軸押出機の供給口より供給して混練を行い、サンプルを得た。条件及び評価結果を表1に示した。

【0028】

実施例3

MI=0.5のプロピレン単独重合体(A-1)100重量部に、グリシジルメタクリレート(B)3.0重量部、ジセチルパーオキシジカルボネート(C)0.50重量部、ステアリン酸カルシウム0.05重量部、酸化防止剤テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン0.3重量部、スチレン(E)3.0重量部を添加して十分に予備混合後、二軸押出機の供給口より供給して混練を行い、サンプルを得た。条件及び評価結果を表1に示した。

【0029】

比較例1

MI=0.5のプロピレン単独重合体(A-1)100重量部に、グリシジルメタクリレート(B)3.0重量部、1,3-ビス(t-ブチルパーオキシ

ソプロピル) ベンゼン (D) 0. 15 重量部、ステアリン酸カルシウム 0. 05 重量部、酸化防止剤テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン 0. 3 重量部、スチレン (E) 3. 0 重量部を添加して十分に予備混合後、二軸押出機の供給口より供給して混練を行い、サンプルを得た。条件及び評価結果を表1に示した。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
配合 (重量部)				
(A-1) プロピレン系重合体	100		100	100
(A-2) プロピレン系重合体		100		
(B) グリシジルメタクリレート	3.0	3.0	3.0	3.0
(C) 有機過酸化物	0.50	0.50	0.50	
(D) 有機過酸化物	0.15	0.15		0.15
(E) スチレン	3.0	3.0	3.0	3.0
評価結果				
生産安定性	○	○	○	×
MI	2.8	0.4	0.4	3.7
グラフト量 (wt%)	1.08	1.16	0.93	0.46

C : ジセチル パーオキシジカルボネート (活性酸素量が 2.8%、半減期が 1 分となる温度 = 99°C)

D : 1, 3-ビス (t-ブチル パーオキシソプロピル) ベンゼン (活性酸素量が 9.3%、半減期が 1 分となる温度 = 183°C)

【0031】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明により、分子量の低下が少なく、グラフト量が多

く、かつ生産性の優れた変性ポリオレフィン樹脂の製造方法及び変性ポリオレフ
イン樹脂を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量の低下が少なく、グラフト量が多く、かつ生産性の優れた変性ポリオレフィン樹脂の製造方法及び変性ポリオレフィン樹脂を提供する。

【解決手段】 下記の (A) 100重量部に対して、(B) 0.1～20重量部及び(C) 0.01～20重量部及び(D) 0～20重量部を配合して溶融混練する変性ポリオレフィン樹脂の製造方法。

(A) : ポリオレフィン樹脂

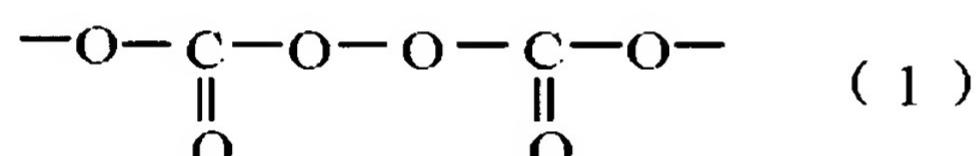
(B) : エポキシ基と不飽和結合をもつ化合物

(C) : 半減期1分となる分解温度が50～115℃である有機過酸化物

(D) : 半減期1分となる分解温度が150～200℃である有機過酸化物

好ましくは、(C)が下記構造式(1)で表される構造を分子骨格中に有する

。



【選択図】 なし

特願 2003-085104

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社